

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
17. APRIL 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 836 937

KLASSE 12p GRUPPE 6

N 3297 IV c / 12p

Dr. Theodor Reetz, Uetersen (Holst.)
ist als Erfinder genannt worden

Nordmark-Werke G. m. b. H., Hamburg

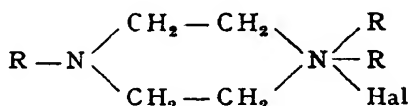
Verfahren zur Herstellung von Piperazoniumverbindungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 21. Dezember 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 30. August 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. März 1952

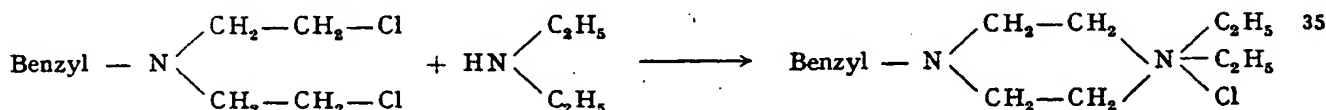
Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von neuen Piperazoniumverbindungen der folgenden Formel



10 worin R für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste und Hal für Halogen steht.

Es wurde gefunden, daß man diese in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen herstellen kann, indem man ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-di-

(β -halogenäthyl)-amin mit einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste enthaltenden sekundären Amin zur Umsetzung bringt. Bemerkenswert ist, daß die Alkyl-, Aryl- und Aralkyl-di-(β -halogenäthyl)-amine mit nur 1 Mol des sekundären Amins reagieren, obwohl in ihrem Molekül zwei reaktionsfähige Halogenatome vorliegen, die an sich beide mit je 1 Mol des sekundären Amins zur Bildung von offenen Ketten in Reaktion treten könnten. Da überraschenderweise nur 1 Mol des sekundären Amins in die Umsetzung eintritt, werden die in der Formel bezeichneten Piperazoniumverbindungen gebildet. Die Reaktion verläuft z. B. ausgehend von Benzyl-di-(β -chloräthyl)-amin und Diäthylamin nach folgender Gleichung:



Selbst wenn man reines, wasserfreies Diäthylamin in einem starken Überschuß anwendet, tritt die Umsetzung im vorerwähnten Sinne unter Bildung des Piperazinringes ein.

- 5 Man kann zu den erfindungsgemäßen Produkten auch kommen, wenn man ein Piperazin, dessen eine Iminogruppe durch eine Acetyl-, Carbalkoxy- oder ähnliche leicht abspaltbare Gruppe gegen eine Alkylierung geschützt ist, zunächst durch erschöpfende Alkylierung oder Aralkylierung in die monoquartäre Verbindung überführt, dann die schützende Gruppe am anderen Stickstoffatom in an sich bekannter Weise abspaltet und anschließend die so freigelegte Iminogruppe durch eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe in an sich bekannter Weise substituiert. Die Überführung in die monoquartäre Verbindung kann man dabei auch stufenweise derart ausführen, daß zwei verschiedene Alkyl-, Aralkyl- oder Arylreste in das Piperazoniummolekül eintreten.
- 20 Ein weiterer Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte besteht darin, daß man Piperazine, die an den beiden Stickstoffatomen durch je einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest substituiert sind, an einem Stickstoffatom monoquaternär macht, indem man ein Mol des betreffenden Piperazins mit nur 1 Mol Alkyl- oder Aralkylhalogenid umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind gute Spasmodica, Curarestoffe und Bacteriostatica.

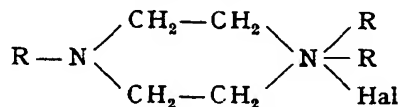
Beispiel

- 30 58 g Benzyl-di-(β -chloräthyl)-amin werden mit 110 g Diäthylamin in 150 ccm Benzol 30 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird das Lösungsmittel und das überschüssige Diäthylamin abgedampft und der Rückstand mit 10 g Natriumhydroxyd und 10 g Wasser behandelt und so lange bei 50° im Vakuum erhitzt, bis der Geruch nach Diäthylamin verschwun-

den und die Masse bis fast zur Trockne eingedampft ist. Sodann wird mit Alkohol aufgenommen, filtriert, der Alkohol abgedampft und die ausgeschiedenen Kristalle aus Butanon umkristallisiert. Ausbeute: 50 g = 75% N-Benzyl-N'-diäthylpiperazoniumchlorid.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Piperazoniumverbindungen der allgemeinen Formel



worin R für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste und Hal für Halogen steht, dadurch gekennzeichnet, daß man a) ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-di-(β -halogenäthyl)-amin mit einem sekundären Amin, das am Stickstoffatom Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste gebunden enthält, umsetzt oder daß man b) ein Piperazin, dessen eine Iminogruppe durch eine Acetylgruppe oder eine ähnliche leicht abspaltbare Gruppe substituiert ist, mit einem Alkyl- oder Aralkylhalogenid oder nacheinander mit zwei verschiedenen derartigen Verbindungen in erschöpfender Weise umsetzt, den genannten leicht entfernbaren Rest aus der erhaltenen monoquartären Verbindung in an sich bekannter Weise abspaltet und das Wasserstoffatom der so in der Zwischenverbindung freigesetzten Iminogruppe in an sich bekannter Weise durch einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ersetzt oder daß man c) Piperazine, die an beiden Stickstoffatomen durch je einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest substituiert sind, mit einer äquimolekularen Menge Alkyl- oder Aralkylhalogenid umsetzt.